

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

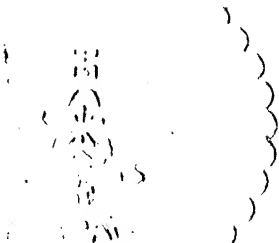
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日            2 0 0 4 年   1 月 1 3 日  
Date of Application:

出 願 番 号            特 願 2 0 0 4 - 0 0 5 2 8 5  
Application Number:  
[ST. 10/C] :            [ J P 2 0 0 4 - 0 0 5 2 8 5 ]

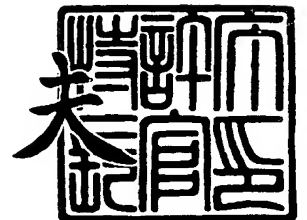
出   願   人            三 菱 マ テ リ ア ル 株 式 会 社  
Applicant(s):



2 0 0 4 年   1 月 2 7 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康



出証番号   出証特 2 0 0 4 - 3 0 0 3 2 4 5

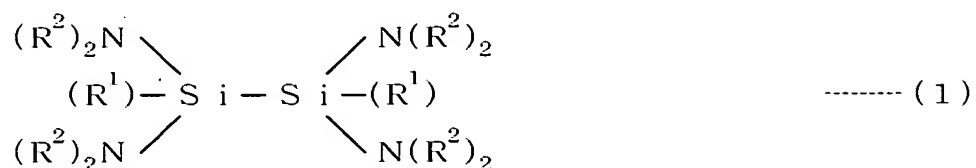
【書類名】 特許願  
【整理番号】 P03MB044K  
【提出日】 平成16年 1月13日  
【あて先】 特許庁長官 殿  
【国際特許分類】 C23C 16/42  
【発明者】  
    【住所又は居所】 茨城県那珂郡那珂町向山 1 0 0 2 番地 1 4 三菱マテリアル株式  
                                会社 総合研究所 那珂研究センター内  
    【氏名】 齋 篤  
【特許出願人】  
    【識別番号】 000006264  
    【氏名又は名称】 三菱マテリアル株式会社  
【代理人】  
    【識別番号】 100085372  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 須田 正義  
【先の出願に基づく優先権主張】  
    【出願番号】 特願2003- 34560  
    【出願日】 平成15年 2月13日  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 003285  
    【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 図面 1  
    【物件名】 要約書 1  
    【包括委任状番号】 0018619

## 【書類名】 特許請求の範囲

## 【請求項 1】

次の式 (1) に示される Si-Si 結合を有する有機 Si 含有化合物を用いて Si 含有薄膜を形成することを特徴とする Si 含有薄膜の形成方法。

## 【化 1】



但し、 $R^1$  は水素又はメチル基を示し、 $R^2$  はメチル基、エチル基、プロピル基又はターシャリーブチル基を示す。

## 【請求項 2】

成膜方法が化学気相成長法又は液相成長法である請求項 1 記載の Si 含有薄膜の形成方法。

## 【書類名】明細書

【発明の名称】Si-Si結合を有する有機Si含有化合物を用いたSi含有薄膜の形成方法

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、有機金属化学気相成長法（Metal Organic Chemical Vapor Deposition、以下、MOCVD法という。）や液相成長法により成膜される $\text{Si}_3\text{N}_4$ 薄膜、 $\text{Si-O-Hf}$ 薄膜等のSi含有薄膜の原料として好適なSi-Si結合を有する有機Si含有化合物を用いたSi含有薄膜の形成方法に関するものである。

## 【背景技術】

## 【0002】

高誘電体ゲート絶縁膜としてシリコン酸化膜が使用されているが、近年LSIの高集積化に伴って、シリコン酸化膜の薄膜化が進んでいる。膜厚が100nm以下の薄さとなった薄膜にはトンネル電流が流れて絶縁効果が低下してしまうため、シリコン酸化膜でのこれ以上の薄膜化は限界となっている。

そのためシリコン酸化膜に代わるゲート絶縁膜が要望されており、候補としてシリコン含有薄膜、具体的には $\text{Si}_3\text{N}_4$ 薄膜や $\text{Hf-O-Si}$ 薄膜等が注目されている。これら薄膜の製造方法としては、スパッタリング、イオンプレーティング、塗布熱分解、ゾルゲル等のMOD（Metal Organic Deposition）が挙げられるが、組成制御性、段差被覆性に優れること、半導体製造プロセスとの整合性等からMOCVD法が最適な薄膜製造プロセスとして検討されている。

## 【0003】

$\text{Si}_3\text{N}_4$ 薄膜や $\text{Hf-O-Si}$ 薄膜等のシリコン含有薄膜を成膜するための材料には、ヘキサクロロジシラン（以下、 $\text{Si}_2\text{Cl}_6$ という。）が一般的に使用されている。例えば $\text{Si}_3\text{N}_4$ 膜を形成する場合では、 $\text{Si}_2\text{Cl}_6$ と $\text{NH}_3$ とを加熱、反応させることにより得られる。この反応生成物である $\text{Si}_3\text{N}_4$ は、その全てが基板上に付着するわけではなく、その一部は成膜装置の排気管等に付着する。そのため付着物が付着した状態で膜の形成処理を行うと、やがて付着物が剥離してパーティクルが発生する。このパーティクルはシリコン基板等に付着すると、製品の歩留まりを低下させてしまうおそれがある。このため、成膜装置内をフッ酸系溶液等により洗浄して付着物を除去するメンテナンス作業が定期的に行われている。

## 【0004】

この $\text{Si}_2\text{Cl}_6$ と $\text{NH}_3$ とを加熱、反応させると、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ だけでなく、 $\text{Si-Cl-N-H}$ から構成された化合物が反応中間体として生成される。反応中間体は排気管を通過する排ガスや付着物に含まれる。この反応中間体は容易に加水分解し、塩酸と反応熱を放出して加水分解物を生成する。従って、メンテナンス作業において、この反応中間体が付着した状態で排気管を取外すと、反応中間体が大気中の水分と加水分解を起こし、塩酸ガスが発生してしまう問題があった。

## 【0005】

このような上記問題を解決する方策として、反応室に被処理体を収容し、反応室に接続された排気管から反応室内のガスを排気させるとともに、反応室に $\text{Si}_2\text{Cl}_6$ 及び $\text{NH}_3$ を供給して被処理体に $\text{Si}_3\text{N}_4$ 膜を形成する方法であって、排気管を $\text{NH}_4\text{Cl}$ が気化可能な温度に加熱するとともに、排気管に $\text{NH}_3$ を供給する、ことを特徴とする方法が開示されている（例えば、特許文献1参照。）。上記特許文献1では排気管に $\text{NH}_3$ を供給することで、反応時に生成した反応中間体を $\text{NH}_3$ と反応させ、塩酸ガスが発生し難い $\text{Si-N-H}$ から構成された化合物にすることで有毒ガスの発生を抑制している。

【特許文献1】特開2002-334869号公報

## 【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

## 【0006】

しかし、上記特許文献 1 に示される  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$  のような含塩素  $\text{Si}-\text{Si}$  化合物を用いて熱 CVD 法により成膜する場合、先ず  $\text{Si}-\text{Si}$  結合が切断されて  $\text{Si}-\text{Cl}$  結合を有するラジカル種が形成されるが、この  $\text{Si}-\text{Cl}$  結合は  $700^\circ\text{C}$  のような高温での成膜条件においても結合が切断しにくく、形成する膜中に  $\text{Cl}$  が入り込んでいた。この膜中に入り込んだ  $\text{Cl}$  は、成膜温度により発生する応力を増大させて膜にクラックを生じさせ、歩留まりを低下させる原因となっていた。

また  $700^\circ\text{C}$  以下の低温条件において成膜することで、成膜温度により生じる応力を抑制し、クラックの発生を低減させても、低温条件での成膜のため、膜中に入り込む  $\text{Cl}$  量が増加し、膜中に入り込んだ  $\text{Cl}$  量が増加することで膜強度も弱まり、フラットな膜を形成し難い問題があった。

更に、この  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$  は空気中において発火性があり、その取扱いには危険性が伴うため、代替化合物が求められていた。

#### 【0007】

本発明の目的は、気化安定性に優れ、高い成膜速度を有する  $\text{Si}-\text{Si}$  結合を有する有機  $\text{Si}$  含有化合物を用いた  $\text{Si}$  含有薄膜の形成方法を提供することにある。

本発明の別の目的は、従来の有機  $\text{Si}$  含有化合物よりも低温での気相成長又は液相成長が可能で、かつ得られた膜強度が大きい、 $\text{Si}-\text{Si}$  結合を有する有機  $\text{Si}$  含有化合物を用いた  $\text{Si}$  含有薄膜の形成方法を提供することにある。

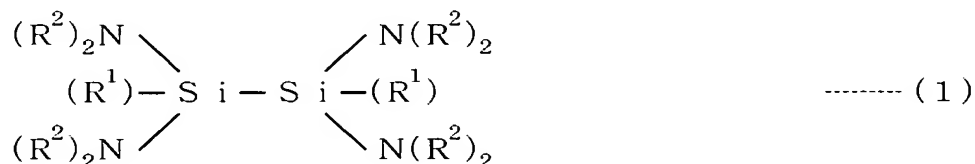
#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0008】

請求項 1 に係る発明は、次の式 (1) に示される  $\text{Si}-\text{Si}$  結合を有する有機  $\text{Si}$  含有化合物を用いて  $\text{Si}$  含有薄膜を形成することを特徴とする  $\text{Si}$  含有薄膜の形成方法である。

#### 【0009】

#### 【化 2】



#### 【0010】

但し、 $\text{R}^1$  は水素又はメチル基を示し、 $\text{R}^2$  はメチル基、エチル基、プロピル基又はターシャリーブチル基を示す。

#### 【0011】

請求項 1 に係る発明では、上記式 (1) に示される  $\text{Cl}$  を含まない有機  $\text{Si}$  含有化合物を用いて  $\text{Si}$  含有薄膜を形成するため、膜中に有機  $\text{Si}$  含有化合物に起因した  $\text{Cl}$  が入り込むことがない。従って、得られた膜は高い強度が得られる。また従来の含塩素  $\text{Si}-\text{Si}$  化合物を用いて  $\text{Si}$  含有薄膜を形成する際に発生していた  $\text{Cl}$  を起因とする膜中のクラックを抑制することができる。

またこの有機  $\text{Si}$  含有化合物は、低温での成膜条件においても、膜を形成する核となる  $\text{Si}-\text{N}-\text{H}$  系の活性水素系ラジカル活性種を形成し易いため、従来の有機  $\text{Si}$  含有化合物よりも低温での気相成長が可能である。また、液相成長においても低温での焼成で  $\text{Si}$  含有薄膜を形成することができる。更に気化安定性にも優れ、高い成膜速度で  $\text{Si}$  含有薄膜を形成することができる。

#### 【0012】

請求項 2 に係る発明は、請求項 1 に係る発明であって、成膜方法が化学気相成長法又は液相成長法である  $\text{Si}$  含有薄膜の形成方法である。

#### 【発明の効果】

#### 【0013】

以上述べたように、本発明の  $\text{Si}$  含有薄膜の形成方法は、上述した式 (1) に示される

Si-Si 結合を有する有機 Si 含有化合物を用いて Si 含有薄膜を形成することを特徴とする。このような構造を有する Cl を含まない有機 Si 含有化合物を用いて Si 含有薄膜を形成するため、膜中に有機 Si 含有化合物に起因した Cl が入り込むことがない。従って、得られた膜は高い強度が得られる。また従来の含塩素 Si-Si 化合物を用いて Si 含有薄膜を形成する際に発生していた Cl を起因とする膜中のクラックを抑制することができる。

またこの有機 Si 含有化合物は、低温での成膜条件においても、膜を形成する核となる Si-N-H 系の活性水素系ラジカル活性種を形成し易いため、従来の有機 Si 含有化合物よりも低温での気相成長が可能である。また、液相成長においても低温での焼成で Si 含有薄膜を形成することができる。更に気化安定性にも優れ、高い成膜速度で Si 含有薄膜を形成することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

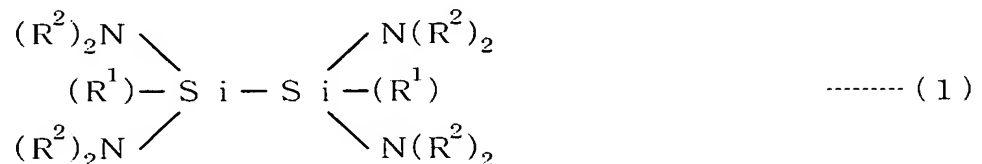
【0014】

次に本発明の発明を実施するための最良の形態を図面に基づいて説明する。

本発明の Si 含有薄膜の形成方法は、次の式 (1) に示される Si-Si 結合を有する有機 Si 含有化合物を用いて Si 含有薄膜を形成することを特徴とする。

【0015】

【化 3】



【0016】

但し、 $R^1$  は水素又はメチル基を示し、 $R^2$  はメチル基、エチル基、プロピル基又はターシャリーブチル基を示す。

【0017】

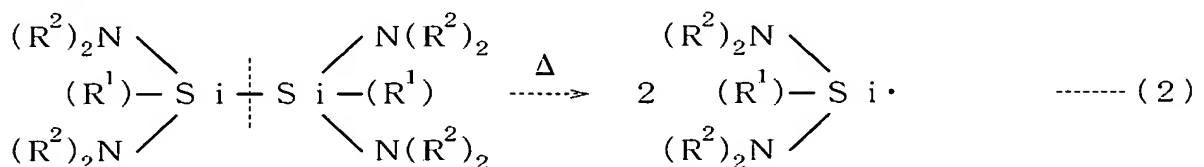
上記式 (1) に示される Cl を含まない有機 Si 含有化合物を用いて Si 含有薄膜を形成するため、膜中に有機 Si 含有化合物に起因した Cl が入り込むことがない。従って、得られた膜は高い強度が得られる。また従来の含塩素 Si-Si 化合物を用いて Si 含有薄膜を形成する際に発生していた Cl を起因とする膜中のクラックを抑制することができる。

【0018】

またこの有機 Si 含有化合物は、低温での成膜条件においても、次の式 (2) に示すように、熱  $\Delta$  をうけることにより点線で示す位置から結合が切断され、膜を形成する核となる Si-N-H 系の活性水素系ラジカル活性種を容易に形成するため、従来の有機 Si 含有化合物よりも低温での気相成長が可能である。更に気化安定性にも優れ、高い成膜速度で Si 含有薄膜を形成することができる。

【0019】

【化 4】



【0020】

上記式 (1) の  $R^1$  は水素又はメチル基、 $R^2$  はメチル基、エチル基、プロピル基又はターシャリーブチル基に規定される。これらの基に限定したのは、炭素数が多くなると熱的安定性を欠き、末端から結合開裂等が起こりやすいためである。

【0021】

本発明の有機Si含有化合物、例えば上記一般式(1)の $R^1$ をメチル基、 $R^2$ をエチル基とした化合物である1,1,2,2-テトラキス(ジエチルアミノ)ジメチルジシランを製造する方法としては、リチウムを分散させたテトラヒドロフラン(以下、THFという。)中にジ(ジエチルアミノ)メチルクロロシラン( $(Et_2N)_2SiMeCl$ )を混合し、この混合液を110~130℃、1.0mmHgの条件で攪拌しながら約96時間ほど反応させることにより、常温で液体の1,1,2,2-テトラキス(ジエチルアミノ)ジメチルジシランを約76%の収率で得ることができる。

#### 【0022】

このようにして得られた有機Si含有化合物は、化学気相成長法又は液相成長法を用いて基体上、例えばシリコン基板上にSi含有薄膜を形成する。上記式(1)に示される有機Si含有化合物は常温で液体であるため、熱CVD法が好適である。

#### 【0023】

次に、有機Si含有化合物を用いたSi含有薄膜の形成方法をMOCVD法を用いて $Si_3N_4$ 薄膜を形成する方法を例にとって説明する。

図1に示すように、MOCVD装置は、成膜室10と蒸気発生装置11を備える。成膜室10の内部にはヒータ12が設けられ、ヒータ12上には基板13が保持される。この成膜室10の内部は圧力センサー14、コールドトラップ15及びニードルバルブ16を備える配管17により真空引きされる。成膜室10にはニードルバルブ36、ガス流量調節装置34を介して $NH_3$ ガス導入管37が接続される。ここで成膜される薄膜が $SiO_2$ 薄膜のような酸素を含有する薄膜である場合、ガス導入管37からは $O_2$ ガスが導入される。蒸気発生装置11には、上述した式(1)に示され、常温で液体の本発明の有機Si含有化合物を原料として貯留する原料容器18が備えられる。原料容器18にはガス流量調節装置19を介して加圧用不活性ガス導入管21が接続され、また原料容器18には供給管22が接続される。供給管22にはニードルバルブ23及び流量調節装置24が設けられ、供給管22は気化室26に接続される。気化室26にはニードルバルブ31、ガス流量調節装置28を介してキャリアガス導入管29が接続される。気化室26は更に配管27により成膜室10に接続される。また気化室26には、ガストレイン32及びドレイン33がそれぞれ接続される。

この装置では、加圧用不活性ガスが導入管21から原料容器18内に導入され、原料容器18に貯蔵されている原料液を供給管22により気化室26に搬送する。気化室26で気化されて蒸気となった有機Si含有化合物は、更にキャリアガス導入管29から気化室26へ導入されたキャリアガスにより配管27を経て成膜室10内に供給される。成膜室10内において、有機Si含有化合物の蒸気を熱分解させ、 $NH_3$ ガス導入管37より導入された $NH_3$ ガスと反応させることにより、生成した $Si_3N_4$ を加熱された基板13上に堆積させて $Si_3N_4$ 薄膜を形成する。加圧用不活性ガス、キャリアガスには、アルゴン、ヘリウム、窒素等が挙げられる。

#### 【0024】

このように本発明のSi-Si結合を有する有機Si含有化合物を用いてSi含有薄膜を形成すると、気化安定性に優れ、高い成膜速度を有する。また、従来の有機Si含有化合物よりも低温での気相成長が可能であり、得られたSi含有薄膜は、膜強度が大きく、クラックなどを生じにくい。

#### 【0025】

また、Si-O-Hf薄膜を形成する方法を例にとって説明する。

図2に示すように、図1のMOCVD装置の蒸気発生装置11内に、本発明の有機Si含有化合物とは異なる、例えば有機ハフニウム化合物を含む溶液原料を貯留する原料容器38が備えられ、原料容器38にはガス流量調節装置39を介して加圧用不活性ガス導入管41が接続され、また原料容器38には供給管42が接続される。供給管42にはニードルバルブ43及び流量調節装置44が設けられ、供給管42は気化室26に接続される。このように有機Si含有化合物を貯留する原料容器18に接続された配管と同様の配置で接続され、ガス導入管37からは $O_2$ ガスが導入される。

## 【0026】

この装置では、原料容器18, 38からそれぞれ気化室に搬送されて蒸気となった有機Si含有化合物と有機ハフニウム化合物とが成膜室10内に供給され、成膜室10において、有機Si含有化合物及び有機ハフニウム化合物の蒸気を熱分解させ、O<sub>2</sub>ガス導入管37より導入されたO<sub>2</sub>と反応させることにより、生成したSi-O-Hfを加熱された基板13上に堆積させてSi-O-Hf薄膜を形成する。

## 【0027】

液相成長法における塗布方法としてはスピンコート法、ドクターブレード法、ディッピング法、刷毛塗り、スプレー法、ロールコーター法等により施すことができるが、特に塗布方法は限定されない。例えば上述した塗布方法により所定の基体表面に所望の厚さとなるように有機Si含有化合物を塗布し、塗布した基体をN<sub>2</sub>やNH<sub>3</sub>雰囲気下で低温焼成することにより、その基体表面にSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>薄膜を形成する。また、焼成雰囲気をO<sub>2</sub>やオゾン等に代えることによりSi-O-Hf薄膜を形成することもできる。

## 【実施例】

## 【0028】

次に本発明の実施例を比較例とともに詳しく説明する。

## &lt;実施例1&gt;

リチウムを分散させたTHF中に((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>SiHClを混合し、この混合液を110~130℃、1.0mmHgの条件で96時間攪拌して反応させ、常温で液体の物質を得た。得られた液体を元素分析により測定した結果では、Si=23.93、C=41.02、H=11.11及びN=23.92であった。また質量分析の結果では、m/e=117及びm/e=233であった。更に、<sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>)では、δ 1.15 (CH<sub>3</sub>)、δ 1.22 (CH<sub>3</sub>)、δ 2.31 (C-H, d) 及び δ 5.3 (H, q) であった。上記分析結果より得られた液体は上述した式(1)で示される構造を有し、R<sup>1</sup>がH、R<sup>2</sup>がCH<sub>3</sub>の1,1,2,2テトラキス(ジメチルアミノ)ジシラン [H((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>Si-Si(N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>H] であると同定された。

## 【0029】

## &lt;実施例2&gt;

((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>SiHClの代わりに((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>SiHClを用いた以外は実施例1と同様にして反応を行い、上述した式(1)で示される構造を有し、R<sup>1</sup>がH、R<sup>2</sup>がC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>の1,1,2,2テトラキス(ジエチルアミノ)ジシラン [H((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>Si-Si(N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>H] を得た。

## &lt;実施例3&gt;

((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>SiHClの代わりに((C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>SiHClを用いた以外は実施例1と同様にして反応を行い、上述した式(1)で示される構造を有し、R<sup>1</sup>がH、R<sup>2</sup>がC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>の1,1,2,2テトラキス(ジノルマルプロピルアミノ)ジシラン [H((C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>Si-Si(N(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>H] を得た。

## &lt;実施例4&gt;

((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>SiHClの代わりに((CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>SiHClを用いた以外は実施例1と同様にして反応を行い、上述した式(1)で示される構造を有し、R<sup>1</sup>がH、R<sup>2</sup>がCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>の1,1,2,2テトラキス(ジイソプロピルアミノ)ジシラン [H((CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>Si-Si(N(CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>H] を得た。

## &lt;実施例5&gt;

((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>SiHClの代わりに((C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>SiHClを用いた以外は実施例1と同様にして反応を行い、上述した式(1)で示される構造を有し、R<sup>1</sup>がH、R<sup>2</sup>がC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>の1,1,2,2テトラキス(ジターシャリーブチルアミノ)ジシラン [H((C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>Si-Si(N(C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>H] を得た。

## 【0030】

## &lt;実施例6&gt;

((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>SiHClの代わりに((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>Si(CH<sub>3</sub>)Clを用いた以外は実



施例 1 と同様にして反応を行い、上述した式 (1) で示される構造を有し、 $R^1$  が  $CH_3$ 、 $R^2$  が  $CH_3$  の 1, 1, 2, 2 テトラキス(ジメチルアミノ)ジメチルジシラン  $[(CH_3)((CH_3)_2N)_2Si-Si(N(CH_3)_2)_2(CH_3)]$  を得た。

<実施例 7>

$((CH_3)_2N)_2SiHCl$  の代わりに  $((C_2H_5)_2N)_2Si(CH_3)Cl$  を用いた以外は実施例 1 と同様にして反応を行い、上述した式 (1) で示される構造を有し、 $R^1$  が  $CH_3$ 、 $R^2$  が  $C_2H_5$  の 1, 1, 2, 2 テトラキス(ジエチルアミノ)ジメチルジシラン  $[(CH_3)((C_2H_5)_2N)_2Si-Si(N(C_2H_5)_2)_2(CH_3)]$  を得た。

<実施例 8>

$((CH_3)_2N)_2SiHCl$  の代わりに  $((C_3H_7)_2N)_2Si(CH_3)Cl$  を用いた以外は実施例 1 と同様にして反応を行い、上述した式 (1) で示される構造を有し、 $R^1$  が  $CH_3$ 、 $R^2$  が  $C_3H_7$  の 1, 1, 2, 2 テトラキス(ジノルマルプロピルアミノ)ジメチルジシラン  $[(CH_3)((C_3H_7)_2N)_2Si-Si(N(C_3H_7)_2)_2(CH_3)]$  を得た。

<実施例 9>

$((CH_3)_2N)_2SiHCl$  の代わりに  $((CH(CH_3)_2)_2N)_2Si(CH_3)Cl$  を用いた以外は実施例 1 と同様にして反応を行い、上述した式 (1) で示される構造を有し、 $R^1$  が  $CH_3$ 、 $R^2$  が  $CH(CH_3)_2$  の 1, 1, 2, 2 テトラキス(ジイソプロピルアミノ)ジメチルジシラン  $[(CH_3)((CH(CH_3)_2)_2N)_2Si-Si(N(CH(CH_3)_2)_2)_2(CH_3)]$  を得た。

<実施例 10>

$((CH_3)_2N)_2SiHCl$  の代わりに  $((C(CH_3)_3)_2N)_2Si(CH_3)Cl$  を用いた以外は実施例 1 と同様にして反応を行い、上述した式 (1) で示される構造を有し、 $R^1$  が  $CH_3$ 、 $R^2$  が  $C(CH_3)_3$  の 1, 1, 2, 2 テトラキス(ジターシャリーブチルアミノ)ジメチルジシラン  $[(CH_3)((C(CH_3)_3)_2N)_2Si-Si(N(C(CH_3)_3)_2)_2(CH_3)]$  を得た。

【0031】

<比較例 1>

$Cl_3Si-SiCl_3$  を用意し、この化合物をそのまま有機 Si 含有化合物として用いた。

【0032】

<比較例 2>

$((CH_3)_2N)_2SiHCl$  の代わりに  $(H_2N)_2SiHCl$  を用いた以外は実施例 1 と同様にして反応を行い、上述した式 (1) で示される構造を有し、 $R^1$  が  $H$ 、 $R^2$  が  $H$  の 1, 1, 2, 2 テトラキスアミノジシラン  $[H(H_2N)_2Si-Si(NH_2)_2H]$  を得た。

<比較例 3>

$((CH_3)_2N)_2SiHCl$  の代わりに  $((C_4H_9)_2N)_2SiHCl$  を用いた以外は実施例 1 と同様にして反応を行い、上述した式 (1) で示される構造を有し、 $R^1$  が  $H$ 、 $R^2$  が  $C_4H_9$  の 1, 1, 2, 2 テトラキス(ジノルマルブチルアミノ)ジシラン  $[H((C_4H_9)_2N)_2Si-Si(N(C_4H_9)_2)_2H]$  を得た。

<比較例 4>

$((CH_3)_2N)_2SiHCl$  の代わりに  $((CH_2CH(CH_3)_2)_2N)_2SiHCl$  を用いた以外は実施例 1 と同様にして反応を行い、上述した式 (1) で示される構造を有し、 $R^1$  が  $H$ 、 $R^2$  が  $CH_2CH(CH_3)_2$  の 1, 1, 2, 2 テトラキス(ジ 1-メチルプロピルアミノ)ジシラン  $[H((CH_2CH(CH_3)_2)_2N)_2Si-Si(N(CH_2CH(CH_3)_2)_2)_2H]$  を得た。

<比較例 5>

$((CH_3)_2N)_2SiHCl$  の代わりに  $((CH(CH_3)(C_2H_5))_2N)_2SiHCl$  を用いた以外は実施例 1 と同様にして反応を行い、上述した式 (1) で示される構造を有し、 $R^1$  が  $H$ 、 $R^2$  が  $CH(CH_3)(C_2H_5)$  の 1, 1, 2, 2 テトラキス(ジ 2-メチルプロピルアミノ)ジシラン  $[H((CH(CH_3)(C_2H_5))_2N)_2Si-Si(N(CH(CH_3)(C_2H_5))_2)_2H]$  を得た。

<比較例 6>

$((\text{CH}_3)_2\text{N})_2\text{SiHCl}$  の代わりに  $((\text{C}_5\text{H}_{11})_2\text{N})_2\text{SiHCl}$  を用いた以外は実施例 1 と同様にして反応を行い、上述した式 (1) で示される構造を有し、 $\text{R}^1$  が  $\text{H}$ 、 $\text{R}^2$  が  $\text{C}_5\text{H}_{11}$  の 1, 1, 2, 2 テトラキス(ジノルマルペンチルアミノ)ジシラン  $[\text{H}((\text{C}_5\text{H}_{11})_2\text{N})_2\text{Si}-\text{Si}(\text{N}(\text{C}_5\text{H}_{11})_2)_2\text{H}]$  を得た。

#### 【0033】

##### <比較例 7>

$((\text{CH}_3)_2\text{N})_2\text{SiHCl}$  の代わりに  $((\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{N})_2\text{Si}(\text{CH}_3)\text{Cl}$  を用いた以外は実施例 1 と同様にして反応を行い、上述した式 (1) で示される構造を有し、 $\text{R}^1$  が  $\text{CH}_3$ 、 $\text{R}^2$  が  $\text{C}_4\text{H}_9$  の 1, 1, 2, 2 テトラキス(ジノルマルブチルアミノ)ジメチルジシラン  $[(\text{CH}_3)((\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{N})_2\text{Si}-\text{Si}(\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_2)_2(\text{CH}_3)]$  を得た。

##### <比較例 8>

$((\text{CH}_3)_2\text{N})_2\text{SiHCl}$  の代わりに  $((\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2\text{N})_2\text{Si}(\text{CH}_3)\text{Cl}$  を用いた以外は実施例 1 と同様にして反応を行い、上述した式 (1) で示される構造を有し、 $\text{R}^1$  が  $\text{CH}_3$ 、 $\text{R}^2$  が  $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$  の 1, 1, 2, 2 テトラキス(ジ 1-メチルプロピルアミノ)ジメチルジシラン  $[(\text{CH}_3)((\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2\text{N})_2\text{Si}-\text{Si}(\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2)_2(\text{CH}_3)]$  を得た。

##### <比較例 9>

$((\text{CH}_3)_2\text{N})_2\text{SiHCl}$  の代わりに  $((\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5))_2\text{N})_2\text{Si}(\text{CH}_3)\text{Cl}$  を用いた以外は実施例 1 と同様にして反応を行い、上述した式 (1) で示される構造を有し、 $\text{R}^1$  が  $\text{CH}_3$ 、 $\text{R}^2$  が  $\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)$  の 1, 1, 2, 2 テトラキス(ジ 2-メチルプロピルアミノ)ジメチルジシラン  $[(\text{CH}_3)((\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5))_2\text{N})_2\text{Si}-\text{Si}(\text{N}(\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5))_2)_2(\text{CH}_3)]$  を得た。

##### <比較例 10>

$((\text{CH}_3)_2\text{N})_2\text{SiHCl}$  の代わりに  $((\text{C}_5\text{H}_{11})_2\text{N})_2\text{Si}(\text{CH}_3)\text{Cl}$  を用いた以外は実施例 1 と同様にして反応を行い、上述した式 (1) で示される構造を有し、 $\text{R}^1$  が  $\text{CH}_3$ 、 $\text{R}^2$  が  $\text{C}_5\text{H}_{11}$  の 1, 1, 2, 2 テトラキス(ジノルマルペンチルアミノ)ジメチルジシラン  $[(\text{CH}_3)((\text{C}_5\text{H}_{11})_2\text{N})_2\text{Si}-\text{Si}(\text{N}(\text{C}_5\text{H}_{11})_2)_2(\text{CH}_3)]$  を得た。

##### <比較例 11>

$((\text{CH}_3)_2\text{N})_2\text{SiHCl}$  の代わりに  $((\text{CH}_3)_2\text{N})_2\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}$  を用いた以外は実施例 1 と同様にして反応を行い、上述した式 (1) で示される構造を有し、 $\text{R}^1$  が  $\text{C}_2\text{H}_5$ 、 $\text{R}^2$  が  $\text{CH}_3$  の 1, 1, 2, 2 テトラキス(ジノルマルペンチルアミノ)ジメチルジシラン  $[(\text{C}_2\text{H}_5)((\text{CH}_3)_2\text{N})_2\text{Si}-\text{Si}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_2(\text{C}_2\text{H}_5)]$  を得た。

#### 【0034】

##### <比較評価 1>

実施例 1～10 及び比較例 1～11 でそれぞれ得られた有機 Si 含有化合物を用いて次のような試験を行った。

まず、基板としてシリコン基板を 5 枚ずつ用意し、基板を図 1 に示す MOCVD 装置の成膜室に設置した。次いで、基板温度を  $500^\circ\text{C}$ 、気化温度を  $100^\circ\text{C}$ 、圧力を約  $266\text{ Pa}$  ( $2\text{ torr}$ ) にそれぞれ設定した。反応ガスとして  $\text{NH}_3$  ガスを用い、その分圧を  $100\text{ ccm}$  とした。次に、キャリアガスとして  $\text{Ar}$  ガスを用い、有機 Si 含有化合物を  $0.05\text{ ccm/分}$  の割合でそれぞれ供給し、成膜時間が 1 分、2 分、3 分、4 分及び 5 分となったときにそれぞれ 1 枚ずつ成膜室より取出し、成膜を終えた基板上的  $\text{Si}_3\text{N}_4$  薄膜を断面 SEM (走査型電子顕微鏡) 像から膜厚を測定した。得られた成膜時間あたりの膜厚結果を表 1 にそれぞれ示す。

#### 【0035】

【表 1】

	有機Si含有化合物	原子団の構造		成膜時間あたりの膜厚[nm]				
		R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	1分	2分	3分	4分	5分
実施例1	[(R <sup>1</sup> )((R <sup>2</sup> ) <sub>2</sub> N) <sub>2</sub> Si] <sub>2</sub>	H	CH <sub>3</sub>	0.1	0.23	0.33	0.4	0.54
# 2		H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0.1	0.25	0.35	0.42	0.53
# 3		H	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	0.1	0.23	0.36	0.45	0.52
# 4		H	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.1	0.24	0.33	0.42	0.50
# 5		H	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0.2	0.33	0.41	0.54	0.61
# 6		CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	0.1	0.21	0.34	0.43	0.52
# 7		CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0.2	0.35	0.44	0.52	0.60
# 8		CH <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5
# 9		CH <sub>3</sub>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.1	0.19	0.29	0.41	0.51
# 10		CH <sub>3</sub>	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0.1	0.2	0.3	0.42	0.49
比較例1	Si <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub>	—	—	0.01	0.02	0.025	0.03	0.032
# 2	[(R <sup>1</sup> )((R <sup>2</sup> ) <sub>2</sub> N) <sub>2</sub> Si] <sub>2</sub>	H	H	0.01 ~0.015		0.016 ~0.023		0.025
# 3		H	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>					0.025
# 4		H	CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.010 ~0.013		0.018 ~0.02		0.021
# 5		H	CH(CH <sub>3</sub> )(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )					0.022
# 6		H	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	0.009 ~0.018		0.018 ~0.02		0.021
# 7		CH <sub>3</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>					0.020
# 8		CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.007 ~0.009		0.008 ~0.011		0.015
# 9		CH <sub>3</sub>	CH(CH <sub>3</sub> )(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )					0.016
# 10		CH <sub>3</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	0.009 ~0.013		0.01 ~0.02		0.024
# 11		C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>					0.025

## 【0036】

表1より明らかなように、比較例1~11の有機Si含有化合物を用いて得られた薄膜は、時間が進んでも膜厚が厚くならず、成膜の安定性が悪いことが判る。これに対して実施例1~10の有機Si含有化合物を用いて得られた薄膜は、成膜時間あたりの膜厚が均等になっており、成膜安定性が高い結果が得られた。

## 【0037】

## &lt;比較評価2&gt;

実施例1~10及び比較例1~11でそれぞれ得られた有機Si含有化合物を用い、基板温度を700℃以上、600℃、500℃及び400℃にそれぞれ変動させた以外は比較評価1の条件と同様にしてシリコン基板上にSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>薄膜を形成した。薄膜を形成した基板の表面をSEMにより撮影し、ある一定面積に占めるクラックの占有割合を求めた。得られた膜表面のクラック占有割合結果を表2に示す。

【0038】

【表2】

	クラックの占有割合[%]					クラックの占有割合[%]			
	>700℃	600℃	500℃	400℃		>700℃	600℃	500℃	400℃
実施例1	0.01	0.02	0.02	0.02	比較例1	0.1	0.2	0.5	1.0
# 2	0.01	0.015	0.02	0.02	# 2	0.1	0.22	0.51	0.93
# 3	0.012	0.02	0.021	0.019	# 3	0.1	0.25	0.55	0.98
# 4	0.01	0.02	0.022	0.02	# 4	0.1	0.28	0.6	1.0
# 5	0.013	0.015	0.019	0.018	# 5	0.15	0.20	0.57	1.0
# 6	0.015	0.018	0.02	0.02	# 6	0.1	0.19	0.58	1.0
# 7	0.012	0.015	0.018	0.019	# 7	0.12	0.15	0.6	0.98
# 8	0.011	0.015	0.02	0.02	# 8	0.13	0.2	0.56	0.85
# 9	0.012	0.02	0.018	0.02	# 9	0.1	0.2	0.49	0.88
# 10	0.01	0.021	0.022	0.02	# 10	0.10	0.23	0.6	0.93
					# 11	0.11	0.22	0.7	0.99

【0039】

表2より明らかなように、比較例1～11で得られた薄膜表面のクラック含有割合は、0.1%～1.0%と高い割合を示す結果となった。特に低温での成膜条件において顕著であった。これに対して実施例1～10で得られた薄膜表面のクラック含有割合は0.01%～0.022%程度とクラックが大きく抑制された結果が得られた。

【0040】

&lt;比較評価3&gt;

実施例1～10及び比較例1～11でそれぞれ得られた有機Si含有化合物を用いて次のような試験を行った。

まず、これらの有機Si含有化合物の濃度が0.5モル濃度となるように有機溶媒に溶解して溶液原料を調製した。有機溶媒にはn-オクタンを用いた。また、表面に膜厚が1000Åのシリコン酸化膜が形成された4インチのシリコンウェーハを溶液原料ごとに各4枚ずつ用意した。次いで、ウェーハ表面にスピンコート法を用いて溶液原料を塗布した。塗布厚は熱処理後に形成される薄膜の膜厚が50nmとなるように調節した。

次に、表面に溶液原料を塗布したウェーハをN<sub>2</sub>雰囲気下で熱処理してウェーハのシリコン酸化膜上にSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>薄膜を形成した。熱処理温度は溶液原料ごとに700℃以上、600℃、500℃及び400℃にそれぞれ変動させた。Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>薄膜を形成したウェーハの表面をSEMにより撮影し、ある一定面積に占めるクラックの占有割合を求めた。得られたSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>薄膜表面のクラック占有割合結果を表3に示す。

【0041】

【表 3】

	クラックの占有割合[%]					クラックの占有割合[%]			
	>700℃	600℃	500℃	400℃		>700℃	600℃	500℃	400℃
実施例 1	0.02	0.01	0.01	0.01	比較例 1	0.5	0.4	0.3	0.5
# 2	0.01	0.01	0.01	0.02	# 2	0.3	0.2	0.5	0.3
# 3	0.01	0.02	0.02	0.01	# 3	0.2	0.4	0.3	0.2
# 4	0.02	0.01	0.03	0.02	# 4	0.5	0.4	0.2	0.4
# 5	0.01	0.03	0.02	0.04	# 5	0.4	0.3	0.2	0.3
# 6	0.01	0.03	0.01	0.02	# 6	0.3	0.4	0.5	0.2
# 7	0.01	0.02	0.01	0.02	# 7	0.3	0.4	0.5	0.1
# 8	0.01	0.03	0.02	0.01	# 8	0.3	0.4	0.3	0.2
# 9	0.01	0.02	0.01	0.01	# 9	0.2	0.3	0.1	0.3
# 10	0.01	0.02	0.03	0.01	# 10	0.4	0.5	0.3	0.4
					# 11	0.5	0.3	0.2	0.4

## 【0042】

表 3 より明らかなように、比較例 1～11 で得られた薄膜表面のクラック含有割合は、0.1%～0.5% と高い割合を示す結果となった。これに対して実施例 1～10 で得られた薄膜表面のクラック含有割合は 0.01%～0.04% 程度とクラックが大きく抑制された結果が得られた。

## 【図面の簡単な説明】

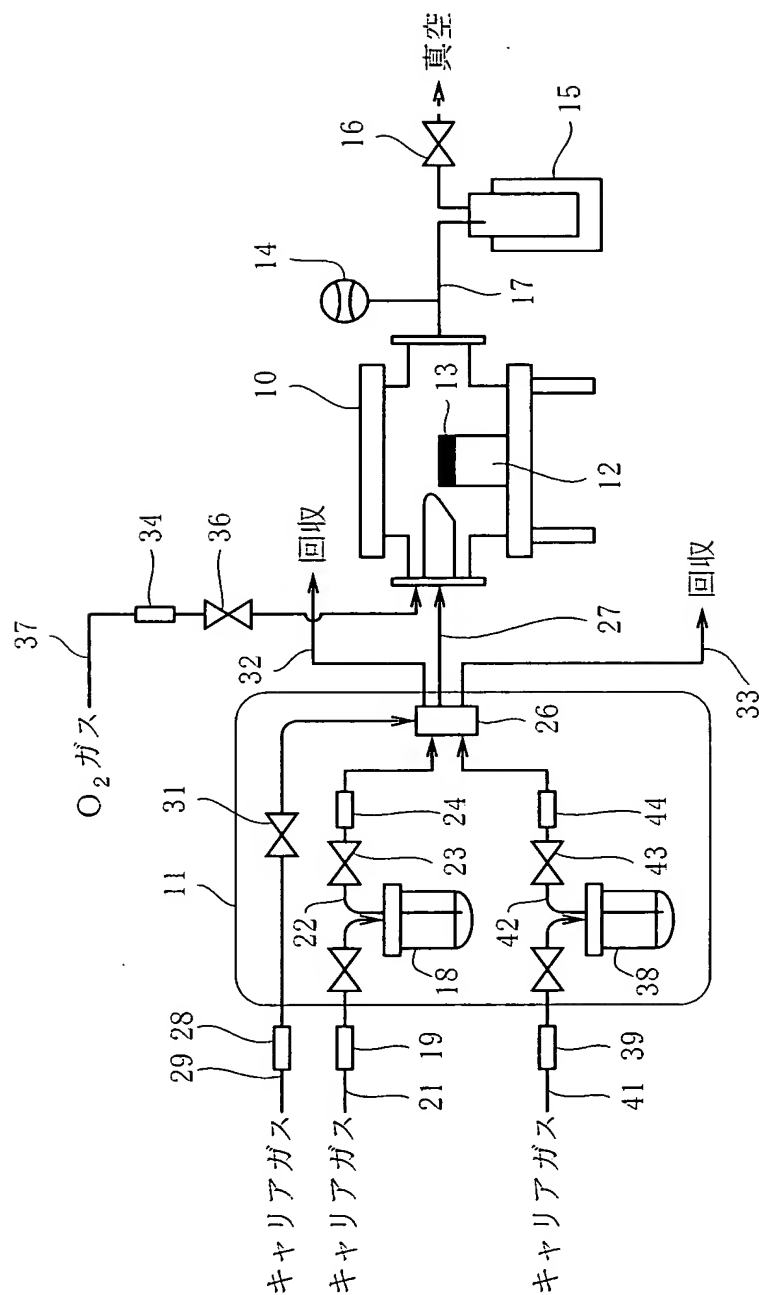
## 【0043】

【図 1】 MOCVD 装置の概略図。

【図 2】 別の構造を有する MOCVD 装置の概略図。



【図 2】



- 38 原料容器
- 39 ガス流量調節装置
- 41 加圧用不活性ガス導入管
- 42 供給管
- 43 ニードルバルブ
- 44 流量調節装置

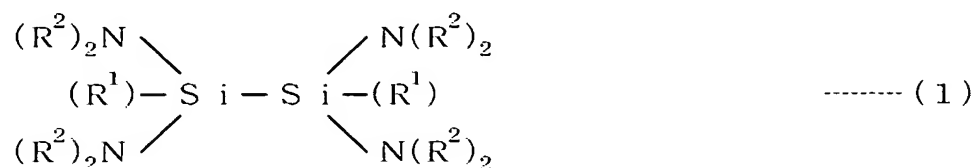
## 【書類名】要約書

## 【要約】

【課題】 気化安定性に優れ、高い成膜速度を有する。従来の有機 Si 含有化合物よりも低温での気相成長又は液相成長が可能で、かつ得られた膜強度が大きい。

【解決手段】 本発明の Si 含有薄膜の形成方法は、次の式 (1) に示される Si-Si 結合を有する有機 Si 含有化合物を用いて Si 含有薄膜を形成することを特徴とする。

## 【化 5】



但し、 $R^1$  は水素又はメチル基を示し、 $R^2$  はメチル基、エチル基、プロピル基又はターシャリーブチル基を示す。

## 【選択図】 図 1



## 認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2004-005285
受付番号	50400043010
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成16年 1月16日

## &lt;認定情報・付加情報&gt;

## 【特許出願人】

【識別番号】	000006264
【住所又は居所】	東京都千代田区大手町1丁目5番1号
【氏名又は名称】	三菱マテリアル株式会社

## 【代理人】

申請人	
【識別番号】	100085372
【住所又は居所】	東京都豊島区東池袋1丁目11番1号 日本生命 東池袋ビル
【氏名又は名称】	須田 正義

特願 2 0 0 4 - 0 0 5 2 8 5

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 0 0 0 0 0 6 2 6 4 ]

1. 変更年月日	1 9 9 2 年 4 月 1 0 日
[変更理由]	住所変更
住 所	東京都千代田区大手町 1 丁目 5 番 1 号
氏 名	三菱マテリアル株式会社